

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 16 日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/078740 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07D 301/12, 303/04, B01J 29/89
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002759
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-059602 2003 年 3 月 6 日 (06.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部川 弘明 (ABEKAWA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒2600021 千葉県千葉市中央区新宿 1-2-3-8 Chiba (JP). 石野 勝 (ISHINO, Masaru) [JP/JP]; 〒2990245 千葉県袖ヶ浦市蔵波台 2-1-8-9 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/078740 A1

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE

(54) 発明の名称: プロピレンオキシドの製造方法

(57) Abstract: A process for producing propylene oxide, characterized by reacting propylene with hydrogen peroxide in the presence of a crystalline titanasilicate catalyst having a pore structure not smaller than the 12-oxygen-membered ring in a nitrile solvent comprising water and a nitrile compound in a proportion of from 0/100 to 20/80 by weight.

(57) 要約: 酸素 12 員環以上の細孔構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒の存在下、水/ニトリル化合物の重量比が 0/100 ~ 20/80 であるニトリル溶媒中でプロピレンと過酸化水素を反応させることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

プロピレンオキシドの製造方法

5 技術分野

本発明はエポキシ化触媒存在下に過酸化水素とプロピレンを反応させることによりプロピレンオキシドを製造する方法に関するものである。

背景技術

- 10 酸素 12 員環以上の細孔構造を持つ結晶性チタノシリケートをエポキシ化触媒として、ニトリル化合物を溶媒に用いて、プロピレンと過酸化水素を反応させ、プロピレンオキシドを製造する方法としては、アセトニトリルと水が重量比で 1 : 1 の溶媒中で酸素 12 員環の細孔構造を持つ Ti-MWW 触媒を用いる方法が知られている。（例えば平成 13 年度次世代化学プロセス技術開発・ノンハロゲン化学プロセス技術開発成果報告書 168-210, (2002)）
- 15

一般に活性を高くすることにより、触媒量を減らして触媒コストを下げたり、反応器を小さくして反応器のコストを下げたり、より高い生産性を得ることができる。そのため、より高い活性でプロピレンオキシドを得ることができる方法の開発が望まれていた。

20

発明の開示

本発明は過酸化水素を媒体としてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキシドを製造する方法であって、効率的にプロピレンオキシドを製造する方法を提供することにある。

- 25 すなわち、本発明は酸素 12 員環以上の細孔構造を持つ結晶性チタノシリケートエポキシ化触媒の存在下、水／ニトリル化合物の重量比が 0 / 100 ~ 20 / 80 であるニトリル溶媒中でプロピレンと過酸化水素を反応させることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法に係るものである。

発明の実施するための形態

本発明においては酸素12員環以上の細孔構造を持つ結晶性チタノシリケートをエポキシ化触媒として用いる。酸素10員環の細孔構造を持つTS-1触媒のように酸素12員環より狭い細孔構造しか持たない結晶性チタノシリケートでは、本
5 発明の効果は十分に得られない。

結晶性チタノシリケートとはゼオライト構造を有するチタノケイ酸塩であり、代表的な酸素12員環以上の細孔構造を持つ結晶性チタノシリケートとしては、国際ゼオライト学会のゼオライト構造コードで、MTW構造を有する結晶性チタノシリケート(Ti-ZSM-12)(12員環)、BEA構造を有する結晶性チタノシリ
10 リケート(Ti-β)(12員環)、MWW構造を有する結晶性チタノシリケート(Ti-MWW)(12員環)、DON構造を有する結晶性チタノシリケート(Ti-UTD-1)(14員環)等が例示される。好ましい結晶性チタノシリケートは、MWW構造を有する結晶性チタノシリケート(Ti-MWW)である。なお、
15 本発明における酸素12員環以上の細孔構造とは、細孔の入口が酸素12員環以上の細孔構造のことであり、本発明におけるプロピレンと過酸化水素の反応においては細孔の入口の大きさが重要である。

本発明に用いられるニトリル溶媒は、水/ニトリル化合物の重量比が0/100~20/80の溶媒である。ニトリル化合物としては、アセトニトリル、プロピオニトリル等があげられ、好ましくはアセトニトリルである。

20 また、ニトリル溶媒は水、ニトリル化合物以外の化合物を含むことが可能である。水、ニトリル化合物以外の化合物としては、アルコール、ケトン化合物、エーテル化合物、エステル化合物、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アミド化合物、グリコール類化合物等の有機化合物があげられる。また、溶媒をリサイクルするために、
25 プロピレングリコール等の副生成物を含むことも可能である。ニトリル化合物に対する水およびニトリル化合物以外の化合物との合計の重量比は、(水+ニトリル化合物以外の化合物)/ニトリル化合物が0/100~50/50が好ましく、0/100~20/80が更に好ましい。

過酸化水素の供給方法としては、予め製造した過酸化水素水を供給する方法、あるいは水素および酸素から系中で過酸化水素を合成して供給する方法等があげら

れる。反応系内で過酸化水素を合成する方法としては、水素および酸素から、系内でPd、Au等の過酸化水素を合成する遷移金属触媒をTi-MWW触媒に担持或いは混合して使用することにより、過酸化水素を合成する方法があげられる。水素および酸素から、系内で過酸化水素を合成する方法は、予め過酸化水素水を製造するための設備が不要なため、簡略な設備でプロピレンオキサイドを製造できるという長所を持つ。予め製造した過酸化水素溶液を供給する場合、過酸化水素溶液中の過酸化水素の濃度は0.1～70重量%が一般的である。また、過酸化水素溶液としては、過酸化水素水溶液あるいは過酸化水素、水、有機溶媒の混合溶液があげられる。

10 プロピレンと過酸化水素の反応方法としては、固定床連続流通反応方式あるいはスラリー連続反応方式、回分反応方式があげられるが、回分反応方式より固定床連続流通反応方式やスラリー連続反応方式のような連続反応方式の方が連続的に生産できるため効率的にプロピレンオキサイドを製造することができる。

15 反応器としては、上記反応方式に応じて固定床流通反応器、スラリー反応器等が一般に用いられる。また、これらの反応器においては、反応温度の制御のため交換を行いながら反応することもできる。熱交換の方法としては多管式反応器を用いる方法等があげられる。

エポキシ化反応は、通常0℃ないし150℃の温度、通常大気圧ないし20MPaの圧力下で行われる。

20

実施例

次に、実施例により本発明を説明する。

実施例1

25 Chemistry Letters 774, (2000)に記載の方法に従い調製したICP発光分析によるTi含量が1.1重量%のTi-MWW触媒を用いて反応を行った。すなわち、約36% H_2O_2 水溶液9.83gとアセトニトリル60.0gと純水3.00gをよく混合した。 H_2O_2 ：濃度の分析値は4.8重量%であった。水の濃度の計算値は12.8重量%、アセトニトリルの計算値は82.4重量%であった。調製した溶液の水／アセトニトリルの重量比は、13／87と

なった。この調製した溶液 12 g と粉碎した Ti-MWW 触媒 0.010 g を 50 ml ステンレスオートクレーブに充填した。

次にオートクレーブを氷浴上に移し、液化プロピレン 10 g を充填した。さらに窒素で 2 MPa-G まで昇圧した。オートクレーブを 40℃ のアルミニウム製ブロックバスに入れ、40℃ で反応を行った。内温がおおよそ 35℃ になる 5 分後を反応開始とした。反応開始 1 h 後、オートクレーブをブロックバスから取り出し、サンプリングを行った。サンプリング時の反応圧力は 3 MPa-G であった。得られたサンプルは、ガスクロマトグラフィを用いて分析を行なった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は $0.470 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

実施例 2

約 36% H_2O_2 水溶液 27.0 g とアセトニトリル 168.0 g よく混合し、 H_2O_2 の分析値：5.0 重量%、水の計算値：8.9 重量%、アセトニトリルの計算値：86.2 重量% に調製した溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。調製した溶液の水／アセトニトリルの重量比の計算値は、9.3/90.7 となった。

その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、 $0.463 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

比較例 1

約 36% H_2O_2 水溶液 13.5 g とアセトニトリル 68.0 g と純水 16.0 g をよく混合し H_2O_2 の分析値：5.0 重量%、水の計算値：25.3 重量%、アセトニトリルの計算値：69.7 重量% に調製した溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。調製した溶液の水／アセトニトリルの重量比は、16.6/73.4 であった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、 $0.429 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

比較例 2

約36% H_2O_2 水溶液 385.5g とアセトニトリル 473.4g と純水 139.7g をよく混合し H_2O_2 の分析値：5.0重量%、水の計算値：47.6重量%、アセトニトリルの計算値：47.4重量% に調製した溶液を用いた以外、実施例1で使用した触媒を用いて、実施例1と同じ同様に反応を行った。調製した溶液の水／アセトニトリルの重量比は、50.1／49.9であった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、 $0.393 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

産業上の利用可能性

- 10 以上説明したとおり、本発明によれば、効率的にプロピレンオキサイドを製造する方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 酸素 12 員環以上の細孔構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒の存在下、水／ニトリル化合物の重量比が 0 / 100 ~ 20 / 80 であるニトリル溶媒中で
- 5 プロピレンと過酸化水素を反応させることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法。
2. 酸素 12 員環以上の細孔構造を持つ結晶性チタノシリケートが Ti-MWW である請求の範囲第 1 項記載の方法。
3. ニトリル化合物がアセトニトリルである請求の範囲第 1 項記載の方法。
- 10 4. 反応に用いられる過酸化水素が、予め過酸化水素水を製造し供給された過酸化水素である請求項 1 記載のプロピレンオキシドの製造方法。
5. 反応に用いられる過酸化水素が、プロピレンと過酸化水素の反応と同じ反応系内で製造された過酸化水素である請求項 1 記載のプロピレンオキシドの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D301/12, 303/04, B01J29/89//C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D301/12, 303/04, B01J29/89//C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Japan Chemical Innovation Institute, Heisei 13	1-5
Y	Nendo Jisedai Kagaku Process Gijutsu Kaihatsu Nonhalogen Kagaku Process Gijutsu Kaihatsu Seika Hokokusho, [Online], Heisei 14 Nen 6 Gatsu 7 Nichi, New Energy and Industrial Technology Development Organization, pages 168 to 210, [retrieved on Heisei 16 Nen 5 Gatsu 25 Nichi], Internet <URL: http://www. tech.nedo.go.jp/servlet/HoukokushoDownload Servlet?BARCODE=010000656&db=n&ZF=1>., all references; particularly, pages 187 to 191, 179	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2004 (31.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002759

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2001/68623 A1 (SOLVAY S.A.), 20 September, 2001 (20.09.01), Particularly, page 1, lines 8 to 16; page 6, example 1 & EP 1265877 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D301/12, 303/04, B01J29/89 // C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D301/12, 303/04, B01J29/89 // C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	財団法人化学技術戦略推進機構, 平成13年度 次世代化学プロセス技術開発・ノンハロゲン化学プロセス技術開発 成果報告書, [online], 平成14年6月7日, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, P. 168-210, [平成16年5月25日検索], インターネット<URL: http://www.tech.nedo.go.jp/servlet/HoukokushoDownloadServlet?BARCODE=010000656&db=n&ZF=1 >. 全文献、特に、第187頁～第191頁、第179頁などを参照。	1-5 1-5
Y	WO 2001/68623 A1 (SOLVAY SOCIETE ANONYME) 2001.09.20	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.05.2004

国際調査報告の発送日

15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 美穂

4 P

3337

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特に、第1頁の第8行～第16行、第6頁の実施例1などを参照。 & EP 1265877 A	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.